

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРИТА $C_{60}+C_{70}$, ДОПИРОВАННОГО Fe, Gd, B, Si И Se

Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Ковтун А.Н., Куликова Ю.В., Ситников А.В.

Воронежский государственный технический университет,
394026, Россия, г. Воронеж, Московский пр. 14

Булина Н.В., Марачевский А.В., Сыченко Д.П., Чурилов Г.Н.
Красноярский институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок

В работе представлены результаты исследования электрических свойств фуллеритов $C_{60}+C_{70}$, допированных Fe, Gd, B, Si и Se. Тонкопленочные образцы фуллеритов представляли собой пленки толщиной 1-4 мкм, напыленные на полированные пластины ($\sim 3 \times 5 \text{ мм}^2$) из поликора с предварительно нанесенными токопроводящими встречно-штыревыми контактами из палладия, расстояние между которыми было 0.5 мм. Образцы помещали в криостат или вакуумную установку, где температура изменялась от 80 до 550 К и контролировалась с погрешностью не более ± 1 К посредством термодпары хромель-алюмель. Электрическое сопротивление измерялось методом амперметра-вольтметра на постоянном токе с относительной погрешностью ± 10 %.

При измерении в вакууме ($\sim 10^{-4}$ Торр) в области температур: от 180 К до 350 К. электрическое сопротивление не изменяется при нагреве до 350 К. При измерении в воздушной атмосфере выше температуры $T \approx 235$ К наблюдается экспоненциальный спад электрического сопротивления, который исчезает после нагрева выше 310 К и не наблюдается при охлаждении образца. Полученные значения энергии активации на этом участке электрического сопротивления ($1,9 \pm 0,2$ эВ) вероятно характеризуют проводимость фуллерита с конденсатом, образующемся на его поверхности.

На рис. 1 представлены температурные зависимости электрического сопротивления фуллерита $C_{60}+C_{70}$ в вакууме при последовательных нагревах до 470 К (кривая 1), 520 К (кривая 2), 570 К (кривая 3), и 620 К (кривая 4). В исходном состоянии наблюдается экспоненциальное снижение электрического сопротивления на несколько порядков, удовлетворяющее соотношению

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

где E – энергия активации электрической проводимости, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Из зависимости $\ln R - f(1/T)$, была определена энергия активации электрической проводимости фуллерита $C_{60}+C_{70}$, которая оказалась равной $E = 0.80 \pm 0.04$ эВ (кривая 1). После нагрева до 470 К в вакууме величина электрического сопротивления при комнатной температуре существенно снижается и последующие зависимости $R(T)$ имеют более сложную зависимость. Анализ экспериментальных результатов зависимостей $R(T)$ показал, что для всех исследованных составов как на зависимостях $\ln(\sigma/\sigma_0) \propto (1/T)^{1/4}$, так и $\ln(\sigma/\sigma_0) \propto (1/T)^{1/2}$ при температуре 440 ± 10 К наблюдается заметный излом, свидетельствующий о смене механизма электрической проводимости. При этом установлено, что электрическая проводимость подчиняется закону $1/4$ в низкотемпературном интервале, а в диапазоне температур 440–600 К – закону $1/2$, как показано на рис. 3.

Тот факт, что в интервале температур 350-440 К электрическая проводимость удовлетворяет закону $\ln(\sigma/\sigma_0) \propto (1/T)^{1/4}$ свидетельствует о том, что в исследуемых тонкопленочных структурах доминирует перенос заряда путем прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой

полосе энергий вблизи уровня Ферми а выражение для проводимости может быть описано соотношением [1],

$$\sigma = e^2 \cdot R^2 \cdot v_{ph} \cdot g \cdot \exp\left(-\frac{B}{T}\right)^{1/4}, \quad (2)$$

где
$$B = \frac{1,66}{a^3 \cdot k \cdot g(E_F)}, \quad (3)$$

e – заряд электрона, R - расстояние прыжка, v_{ph} - фактор спектра фононов взаимодействия, T - абсолютная температура, $g(E_F)$ - плотность состояний на уровне Ферми, a - радиус локализации волновой функции электрона. k - постоянная Больцмана.

Из рисунка 3, б определено значение величины B для исследуемых фуллеритов, которое оказалось равным $166,67^4$. Зная B , и принимая для радиуса локализации $a \approx 0,8$ nm, получим оценочное значение плотности состояний на уровне Ферми для фуллеритов $C_{60}+C_{70}$ $g(E_F) \sim 4.8 \cdot 10^{16} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$. Полученная величина имеет значение, сравнимое с плотностью состояний аморфных полупроводников, полученных распылением из газовой фазы.

По формуле [1]

$$R(T) = \frac{3}{8} a \cdot B^{1/4} \cdot T^{-1/4} \quad (4)$$

была сделана оценка длины прыжков носителей заряда при температуре ~ 400 К. Средняя длина прыжков имеет значение около 11 nm.

Для описания температурных зависимостей электрической проводимости в температурном интервале выше 440 К, где справедлив закон $1/2$, может быть использована модель неупругого резонансного туннелирования [2], когда перенос осуществляется по конечному числу каналов со средним значением локализованных состояний $\langle n \rangle$. Согласно этой модели температурная зависимость проводимости в канале, содержащем n локализованных состояний, имеет степенной вид

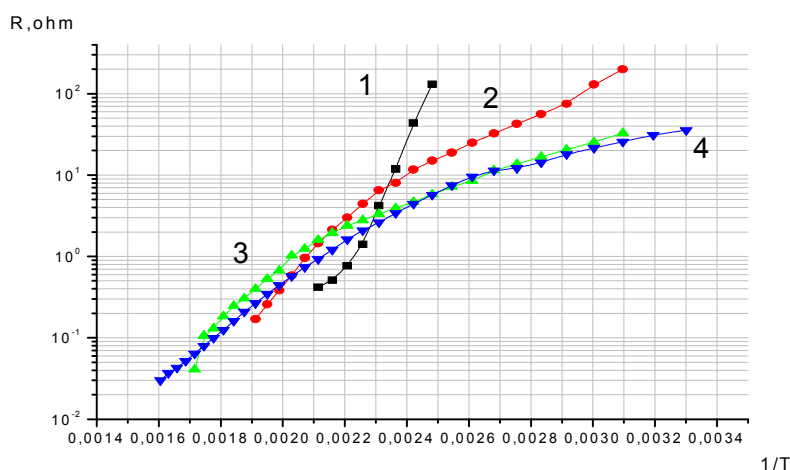


Рис. 1 - Температурные зависимости электрического сопротивления фуллерита $C_{60}+C_{70}$ в координатах $\ln R=f(1/T)$:
 1 – исходное состояние; 2 – после нагрева до 470 К;
 3 - после нагрева до 520 К; 4 - после нагрева до 570 К

Для описания температурных зависимостей электрической проводимости в температурном интервале выше 440 К, где справедлив закон $1/2$, была использована модель неупругого резонансного туннелирования [3], когда перенос осуществляется по конечному числу каналов со средним значением локализованных состояний $\langle n \rangle$. Согласно этой модели температурная зависимость проводимости в канале, содержащем n локализованных состояний, имеет степенной вид

$$\sigma_n = P \left(\frac{\Lambda^2}{\rho_0 c^5} \right)^{(n-1)/(n+1)} \frac{(ga^2 n^2 l)^n T^{\gamma_n} E^{\beta_n}}{al} \exp \left[\frac{-2l}{a(n+1)} \right], \quad (5)$$

где a – радиус локализованного состояния, l – расстояние между электродами, $\gamma_n = n - 2/(n+1)$, $\beta_n = 2n/(n+1)$, P – коэффициент, Λ – константа деформационного потенциала, ρ_0 – плотность вещества, c – скорость звука, g – плотность локализованных состояний, E – глубина залегания локализованного состояния в области барьера.

Введение легирующих элементов в структуру фуллерита влияет и на температурную зависимость электрического сопротивления. Так если в фуллеритах $C_{60}+C_{70}$ нагрев в вакууме до $T = 520$ К приводил к снижению электрического сопротивления и ее стабилизации, то для составов $C_{60}+C_{70}+B$ первоначальное уменьшение R при нагреве до $T = 470$ К сопровождалось постоянным ростом после последующих последовательных нагревов до температур 520 и 570 К. Анализ температурных зависимостей электрического сопротивления данных фуллеритов показал, что последовательный нагрев приводит к снижению плотности локализованных состояний на уровне Ферми от $g(E_F) \sim 4.8 \cdot 10^{16} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ для структур термообработанных при $T=470$ и $T=520$ К до $g(E_F) \sim 1.3 \cdot 10^{16} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ и $g(E_F) \sim 2.8 \cdot 10^{15} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ для фуллеритов $C_{60}+C_{70}+B$, нагретых до $T = 570$ и $T = 620$ К соответственно.

Аналогичные закономерности характерны и для фуллерита $C_{60}+C_{70}+Se$. Последовательный нагрев данных фуллеритов приводит к снижению плотности локализованных состояний на уровне Ферми от $g(E_F) \sim 1.08 \cdot 10^{16} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ для структур термообработанных при $T=470$ до $g(E_F) \sim 5.37 \cdot 10^{15} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ для фуллеритов, нагретых до $T = 620$ К.

Допирование фуллеритов $C_{60}+C_{70}$ атомами Fe, Gd, Si приводит к другим закономерностям, нежели у фуллеритов с атомами B и Se. Анализ температурных зависимостей удельного электрического сопротивления представленных на этих рисунках, показал, что при температурах выше комнатной наблюдается спрямление в координатах $\ln(R) - f(1/T)$. Если применить для описания температурных зависимостей формулу для термоактивированной прыжковой проводимости между ближайшими соседними состояниями

$$\rho = \rho_0 \exp \left(\frac{w}{kT} \right), \quad (6)$$

где w – энергия активации прыжка, величина которой порядка ширины зоны локализованных состояний, то из наклона температурных зависимостей для исследованных фуллеритов, можно получить близкие значения для всех составов порядка: $w = 0,45 \pm 0,04 \text{ eV}$.

1. Мотт Н., Девис Э.. Электронные процессы в некристаллических веществах. - М.: Мир, 1974. 472 с.
2. Л.И. Глазман, Р.И. Шехтер. ЖЭТФ **94**, вып.1, 292 (1988).
3. Л.В. Луцев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. ФТТ **44**, вып.10,1802 (2002).

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант 2001-2399).